

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第4期

Vol.39 No.4

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

京津冀地区钢铁行业污染物排放清单及对PM _{2.5} 影响	段文娇, 郎建全, 程水源, 贾佳, 王晓琦 (1445)
京津冀内陆平原区PM _{2.5} 浓度时空变化定量模拟	郝静, 孙成, 郭兴宇, 王卫, 刘方田, 党海燕 (1455)
成都市冬季相对湿度对颗粒物浓度和大气能见度的影响	刘凡, 谭钦文, 江霞, 蒋文举, 宋丹林 (1466)
华山地区PM _{2.5} 中无机离子垂直分布特征	曹聪, 王格慧, 吴灿, 李建军, 刘浪, 李瑾, 余兴 (1473)
烟花爆竹集中燃放的大气细颗粒物(PM _{2.5})成分图谱	谢瑞加, 侯红霞, 陈永山 (1484)
长三角地区中小燃煤锅炉PM _{2.5} 成分谱特征	徐健, 黄成, 李莉, 陈勇航, 楼晟荣, 乔利平, 王鸿宇 (1493)
民用燃煤排放分级颗粒物中重金属排放因子	严沁, 孔少飞, 刘海彪, 王伟, 吴剑, 郑明明, 郑淑睿, 杨国威, 吴方琪 (1502)
冬、春季青岛大气气溶胶中乙二酸的分布特征及影响因素	张帅, 石金辉, 姚小红, 高会旺 (1512)
青岛大气降水中微量元素的浓度及溶解度	李茜, 石金辉, 李鹏志, 姚小红, 高会旺 (1520)
辽东湾大气中多环芳烃的含量组成及气粒分配	张玉凤, 宋永刚, 田金, 赵海勃, 杨爽, 吴金浩 (1527)
典型地区大气新型卤代阻燃剂污染特征、来源分析及人体暴露	李琦路, 杨孔, 李军, 张干 (1537)
苏州工业园区室内外颗粒物中多溴联苯醚污染特征及人体暴露水平	王俊霞, 顾海东, 张占恩, 钱飞跃 (1544)
上海市大气污染对感冒疾病相对危险度的影响	杨丝絮, 马玉霞, 周建丁, 周骥 (1552)
城镇化河流溶解性有机质的荧光特性与水质相关性:以宁波市北仑区芦江为例	曹昌丽, 梁梦琦, 何桂英, 纵亚男, 唐剑锋 (1560)
艾比湖区域景观格局与河流水质关系探讨	曹灿, 张飞, 阿依尼格·亚力坤, 朱世丹, 郭苗, 阿丽米热·塔力甫江, Kung Hsiangte (1568)
三峡澎溪河水华期间水体CH ₄ 浓度及其通量变化特征初探	秦宇, 张渝阳, 李哲, 马健荣 (1578)
漓江段地表水体旱季硝酸盐动态变化特征及其来源	苗迎, 章程, 肖琼, 赵海娟, 李成习 (1589)
柳江流域饮用水源地重金属污染与健康风险评价	张清华, 韦永著, 曹建华, 于爽 (1598)
黄柏河流域梯级水库沉积物磷形态特征及磷释放通量分析	刘佳, 雷丹, 李琼, 王亮, 张平, 肖尚斌 (1608)
白洋淀典型持久性有机污染物污染特征与风险评估	高秋生, 焦立新, 杨柳, 田自强, 杨苏文, 安月霞, 贾海斌, 崔志丹 (1616)
典型有机氯农药在珠三角地区多介质环境中的归趋模拟	高梓闻, 徐月, 亦如瀚 (1628)
河道水旁路处理中试工艺中PPCPs的去除效果及机制	李力, 朱楦, 白瑶, 赵健, 曹之淇, 郭泓利, 李凌云, 左剑思 (1637)
蔡普生在氯消毒过程中的去除、转化与风险评价	樊鑫鑫, 杜尔登, 李佳琦, 赵丽丽, 王聿琳, 彭明国 (1645)
真空紫外/氯处理饮用水典型致嗅物质	孙昕, 张焱, 史路肖, 陈笑涵, 唐晓 (1654)
热活化过硫酸盐降解三氯生	蒋梦迪, 张清越, 季跃飞, 陆鸢鹤 (1661)
水体模拟颗粒物对四环素的吸附特性及基本规律	徐龙凤, 魏群山, 吕强, 唐立朋, 刘亚男, 柳建设 (1668)
海水优化ANAMMOX包埋固定化及其处理含海水污水的脱氮性能	单晓静, 于德爽, 李津, 陈光辉, 冯莉, 吕廷廷, 邵青 (1677)
外源甜菜碱投加增强高盐废水厌氧氨氧化脱氮性能	于德爽, 吴国栋, 李津, 周同, 王晓静 (1688)
硝化污泥富集及其强化高氨氮冲击的中试研究	盛晓琳, 崔灿灿, 王家德, 刘锐, 徐峰, 陈吕军 (1697)
分段进水对改良A ² /O-BAF双污泥系统反硝化除磷脱氮的影响	南彦斌, 彭永臻, 曾立云, 赵智超, 刘宏, 李慧, 陈永志 (1704)
不同温度下应用比值控制实现连续流好氧颗粒污泥短程硝化	梁东博, 卞伟, 阚睿哲, 王文啸, 赵青, 孙艺齐, 李军 (1713)
智能化曝气控制A/O工艺活性污泥特性演化对内源反硝化脱氮的作用机制	徐旻昶, 胡湛波, 张穗生, 李昊航 (1720)
温度对一体式厌氧流化床膜生物反应器运行效能及微生物群落结构的影响	李玥, 胡奇, 高文 (1731)
污泥臭原位置量工艺中抗生素的去除	汪鲁, 黄伟伟, 李彦刚, 强志民 (1739)
零价铁对污泥厌氧消化过程中四环素抗性基因水平转移的作用影响	杨帆, 徐雯丽, 钱雅洁, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1748)
环境因子对全自养脱氮颗粒污泥功能菌协同效应的影响	陈希, 钱飞跃, 王建芳, 高军军, 沈耀良, 贾珣 (1756)
后置固相反硝化滤池工艺沿程微生物特性	张千, 吉芳英, 徐璇 (1763)
复合菌株YH01+YH02强化SBR好氧反硝化脱氮及菌群结构分析	陈海升, 曹刚, 张迪, 黄郑郑, 莫测辉 (1773)
氮磷失衡下膨胀污泥性能及膨胀菌群落结构变化	贺雪濛, 丁丽丽, 张璐璐, 顾卓江, 任洪强 (1782)
1株铜绿假单胞菌对砷的降解特性及代谢途径	李想, 张雪英, 周俊, 宋军, 王建刚, 雍晓雨, 贾红华 (1794)
铜尾矿库坝面土壤微生物群落动态的驱动因子	李鑫, 景炬辉, 刘晋仙, 柴宝峰 (1804)
垦殖对桂林会仙喀斯特湿地土壤养分与微生物活性的影响	黄科朝, 沈育伊, 徐广平, 黄玉清, 张德楠, 孙英杰, 李艳琼, 何文, 周龙武 (1813)
黄土丘陵区退耕还林还草对土壤细菌群落结构的影响	陈孟立, 曾全超, 黄懿梅, 倪银霞 (1824)
河岸带表层土壤的铁氨氧化(Feammox)脱氮机制的探究	丁帮琛, 李正魁, 朱鸿杰, 陈湜, 覃云斌, 杨建华, 胡优优 (1833)
藏猪扰动作用下的高寒草甸土壤退化特征及微生物群落结构变化	展鹏飞, 肖德荣, 闫鹏飞, 刘振亚, 马金成, 陈志明, 格茸, 田伟, 王行 (1840)
深圳湾典型红树植物根表铁膜及其重金属富集特征	沈小雪, 李瑞利, 柴民伟, 邱国玉 (1851)
香港周边海域野生鱼体内DDTs和PCBs的含量分布和食用风险评估	苏杨, 鲍恋君, 曾永平 (1861)
偏远高山湿地土壤中PAHs污染特征:以神农架大九湖为例	胡天鹏, 邢新丽, 柯艳萍, 毛瑶, 黎荧, 郑煌, 喻月, 张家泉, 祁士华 (1872)
西南地区典型森林水库土壤和沉积物汞的迁移转化特征	孙涛, 马明, 王永敏, 安思危, 王定勇 (1880)
广西西江流域土壤镉含量特征及风险评估	宋波, 杨子杰, 张云霞, 王佛鹏, 周浪, 李黎, 钟雪梅 (1888)
长期施肥对旱地红壤及作物中砷累积的影响	张蓉, 余光辉, 李亚青 (1901)
三元土壤调理剂对田间水稻镉累积转运的影响	辜娇峰, 周航, 贾润语, 王倩倩, 李虹呈, 张平, 彭佩钦, 廖柏寒 (1910)
稻田土壤性质与水稻镉含量的定量关系	王梦梦, 何梦媛, 苏德纯 (1918)
钙基膨润土辅助对堆肥及土壤Cu、Zn形态转化和白菜吸收的影响	赵军超, 王权, 任秀娜, 李荣华, Mukesh Kumar Awasthi, Altaf Hussain Lahori, 张增强 (1926)
外源碳和氮输入对降水变化下土壤呼吸的短期影响	贺云龙, 齐玉春, 彭琴, 董云社, 郭树芳, 闫钟清, 李兆林, 王丽芹 (1934)
模拟降水量减少对大豆-冬小麦轮作农田土壤呼吸的影响	王朝辉, 陈书涛, 孙鹭, 胡正华 (1943)
紫色土丘陵区农田源头沟渠一氧化氮排放的季节差异及影响因素	田琳琳, 任光前, 朱波 (1952)
季节非对称升温对喀斯特土壤CO ₂ 释放的影响	唐国勇, 张春华, 刘方炎, 李昆, 马艳 (1962)
《环境科学》征订启事 (1472)	
《环境科学》征稿简则 (1511)	
信息 (1755, 1839, 1925)	

萘普生在氯消毒过程中的去除、转化与风险评价

樊鑫鑫, 杜尔登*, 李佳琦, 赵丽丽, 王聿琳, 彭明国

(常州大学环境与安全工程学院, 常州 213164)

摘要: 药用活性化合物(PhACs)在氯消毒过程中生成消毒副产物的问题引起了广泛关注. 以典型 PhACs 物质萘普生(NAP)为研究对象, 考察各因素对游离氯与 NAP 反应的影响, 探究 NAP 氯化机制并进行风险评估. 结果表明, NAP 氯化反应遵循一级反应动力学, NAP 在氯化过程中的降解率和反应速率常数随着 NAP 初始浓度和氨根离子投加量的增加而降低, 随着游离氯初始浓度的增加而增大, 酸性条件下更有利于 NAP 的氯化反应. 基于 HPLC-MS/MS 分析鉴定出 5 种含氯降解中间产物, 并提出氯化 NAP 反应机制. ESCOAR 风险预测和发光菌毒性分析表明氯化 NAP 过程中生成了毒性更高的中间产物, 对饮用水安全可能构成潜在威胁.

关键词: 萘普生(NAP); 氯化; 降解机制; 中间产物; 风险评价

中图分类号: X131.2; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)04-1645-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201707042

Chlorination of Naproxen: Removal, Transformation and Risk Assessment

FAN Xin-xin, DU Er-deng*, LI Jia-qi, ZHAO Li-li, WANG Yu-lin, PENG Ming-guo

(School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The by-products produced during chlorination of pharmaceutically active compounds (PhACs) have created widespread public concern. Chlorination of a typical PhAC, naproxen (NAP), was studied. NAP chlorination parameters, intermediates identification, chlorination mechanism, and risk assessment during chlorination process have also been discussed. The results showed that NAP chlorination could fit well with the first-order kinetics. The rate of removal and rate constants of NAP chlorination decreased with increasing initial NAP concentration and ammonium dosage, while these values increased with increasing initial free chlorine concentration. Acidic condition of the solution could significantly promote NAP chlorination. Five intermediates were identified by HPLC-MS/MS, and the mechanism of NAP chlorination was also put forward. *Vibrio fischeri* toxicity analysis and ESCOAR prediction indicated that higher toxicity intermediates were produced during NAP chlorination, which pose a potential threat to drinking water safety.

Key words: naproxen (NAP); chlorination; degradation mechanism; intermediate product; risk assessment

药用活性化合物(pharmaceutically active compounds, PhACs)包括抗生素、消炎止痛药、抗菌药等药物^[1]. PhACs 在世界各地被频繁检出, 洞庭湖湖水中 6 种典型 PhACs(卡马西平、布洛芬、氟西汀、甲芬那酸、二乙基甲苯酰胺、双氯芬酸)的平均浓度为 $2.0 \sim 80.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[2], 甚至地下水中也检测出 PhACs 的存在^[3]. PhACs 对生态系统以及人类的健康产生了潜在的威胁^[4~6].

氯消毒是一种价格低廉、操作简便、高效实用的消毒方式, 广泛应用于饮用水和污水的处理^[7]. 氯消毒过程中, 水中存在的 PhACs 会和游离氯反应生成含氯消毒副产物^[8]. Najjar 等^[9]发现左氧氟沙星的氯化产物毒性明显高于左氧氟沙星; Bedner 等^[10]在扑热息痛的氯消毒过程中鉴定出 11 种中间产物, 有两种产物的毒性是母物质的 58 倍和 25 倍. 因此, PhACs 在氯消毒过程中所产生消毒副产物的潜在危害引起人们的高度重视^[11].

萘普生(naproxen, NAP)是一种广泛使用的解

热镇痛药, 在水环境中被频繁检出. 日本江户河水中 NAP 的含量为 $11.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[12]; 骆马湖湖水中 NAP 的浓度甚至高达 $112 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[13]. 据报道, 长期接触或暴露于痕量的 NAP 有可能诱发心脏病和中风, 对肺部产生潜在的毒性效应^[14].

本文以典型 PhACs 类物质 NAP 为研究对象, 分析 NAP 初始浓度、游离氯初始浓度、pH 值以及氨根离子投加量对 NAP 氯化反应的影响, 识别和鉴定氯化反应过程中的降解中间产物, 对 NAP 和降解中间产物的生态风险进行评估, 以期为此类化合物在氯消毒工艺的优化及风险评价提供科学依据, 并为饮用水水质安全保障策略提供技术支撑.

收稿日期: 2017-07-06; 修订日期: 2017-10-20

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07301-001); 江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2016029-09); 国家环境保护土壤环境管理与污染控制重点实验室开放基金项目

作者简介: 樊鑫鑫(1994~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水水质安全保障技术, E-mail: cliffan1994@163.com

* 通信作者, E-mail: duerdeng@cczu.edu.cn

1 材料与方法

1.1 实验试剂

NAP(色谱纯, 99.5%)购自萨恩化学技术有限公司(上海). NaClO (有效氯含量 6% ~ 14%)购自于阿拉丁公司(上海), 稀释1 000倍避光 4℃ 保存. 甲醇(HPLC 级)购自于 Sigma 公司(美国). 其他药剂 Na_2SO_3 、 NaOH 、 HCl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 KH_2PO_4 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯, 购自于上海国药集团化学试剂有限公司. 实验用水为超纯水(电阻率 18.3 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$).

1.2 动力学与影响因素实验

动力学与影响因素实验在 25 mL 玻璃小瓶内进行, 内有磁力搅拌子确保反应均匀. 取一定量 NAP 溶液置于玻璃小瓶中, 使用磷酸盐缓冲液(10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)、稀盐酸或氢氧化钠溶液调节溶液 pH 值, 投加一定量 NaClO 溶液, 开始氯化反应. 在不同的时刻取样, 立即加入过量 Na_2SO_3 (5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 终止反应. 使用 HPLC-MS/MS 测定剩余 NAP 浓度. 分别改变 NAP 初始浓度、游离氯初始浓度、pH 值、氨根离子投加量考察各因素对氯化 NAP 的影响. 实验设 3 个平行样, 取平均值.

1.3 NAP 及其中间产物分析

用 HPLC-MS/MS (Thermo Fisher TSQ quantum Access Max) 测定 NAP 的浓度. HPLC 条件: Thermo Accucore C18 色谱柱(50 mm × 3 mm, 2.6 μm)、流动相为水和甲醇、采用梯度洗脱方式、流速 0.7 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、柱温 40℃. 质谱条件: 负离子模式、SRM 扫描、NAP 子母离子对 229/169 m/z 、轰击电压 34 V.

在进行产物鉴定前采用固相萃取对反应溶液进行浓缩, 流程按照美国 EPA 1694 方法进行^[15, 16]. 用稀盐酸调节反应后的溶液至 pH 值为 2.0, 依次

用 20 mL 甲醇、6 mL 超纯水和 6 mL 酸化超纯水 (pH = 2.0) 活化 SPE 固相萃取小柱 (Waters, 500 mg, 6 cm^3), 接着将酸化后的溶液以 3 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速流过 SPE 柱, 结束后用 10 mL 超纯水清洗 SPE 柱除盐, 并真空干抽 30 min, 最后用 18 mL 甲醇进行洗脱, 洗脱液经氮吹后用 1.5 mL 甲醇定容于色谱小瓶中用 HPLC-MS/MS 分析. 同时取标准 NAP 溶液固相萃取做空白对照.

同时使用荧光分光光度计 (Cary Eclipse, 美国) 分析氯化前后 NAP 的三维荧光光谱.

1.4 生态毒性评价

选择费氏弧菌 (*Vibrio fischeri*) 作为指示生物, 测定 NAP 水溶液在氯化过程中的毒性变化. 采用生物毒性测试仪 (ATD-P1, 北京金达清创) 测定费氏弧菌在 NAP 氯化样品加入前后的发光度, 通过样品对发光菌发光的抑制率来表示其毒性的大小. 每个样品做 3 次平行测试, 并设置空白样品进行对照. 由式(1) 计算发光菌发光强度的相对抑制率 I (%).

$$I = \left(1 - \frac{I_1}{I_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中, I_1 为样品发光度, I_0 为对照发光度.

利用 ECOSAR 软件(版本: v1. 10, 美国 EPA) 根据化学物质的结构预测 NAP 以及中间产物对水生生物(如鱼、水蚤、藻类)的生态环境毒性风险^[17, 18].

2 结果与讨论

2.1 氯化 NAP 过程动力学

考察在 NAP 初始浓度 4 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、游离氯初始浓度 2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 值 3.5 的条件下, 氯与 NAP 的反应过程, 见图 1.

从图 1 可以看出, NAP 与游离氯反应迅速, 在

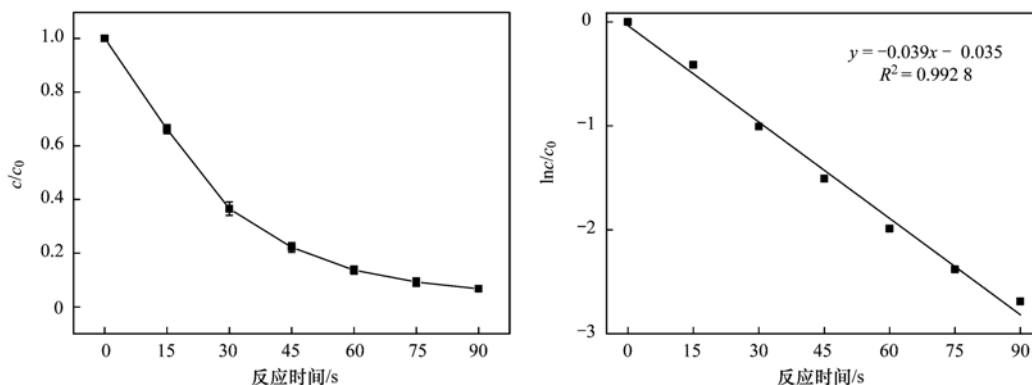


图 1 氯降解 NAP 动力学

Fig. 1 Kinetics of NAP chlorination

90 s 内去除率达到 93.2%。用一级反应动力学[式(2)、式(3)]来拟合实验数据,反应速率常数为 0.039 s^{-1} , R^2 为 0.992 8,数据结果较好地符合一级反应。

$$-d[\text{NAP}]/dt = K_{\text{obs}}[\text{NAP}] \tag{2}$$

$$-\ln([\text{NAP}]/[\text{NAP}]_0) = k_{\text{obs}} \cdot t \tag{3}$$

式中, $[\text{NAP}]$ 表示任意时刻反应体系中 NAP 的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{NAP}]_0$ 表示 NAP 的初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. K_{obs} 为一级反应动力学速率常数, s^{-1} .

反应溶液在氯化前后的三维荧光光谱和二维荧光光谱($E_x=230\text{ nm}$)见图 2。从图 2(a)可知, NAP 在 $E_x/E_m(230\text{ nm}/350\text{ nm})$ 处有一个明显的荧光特征峰(峰 A)。随着氯化 NAP 过程的进行,峰 A 荧光强度明显降低,同时在 $E_x/E_m(230\text{ nm}/430\text{ nm})$ 处出现一个新的荧光峰 B,初步推测为某种 NAP 降解中间产物[图 2(b)、2(d)]。90 s 后 NAP 荧光峰基本消失,同时产物峰 B 的荧光强度达到最大[图 2(c)、2(d)]。

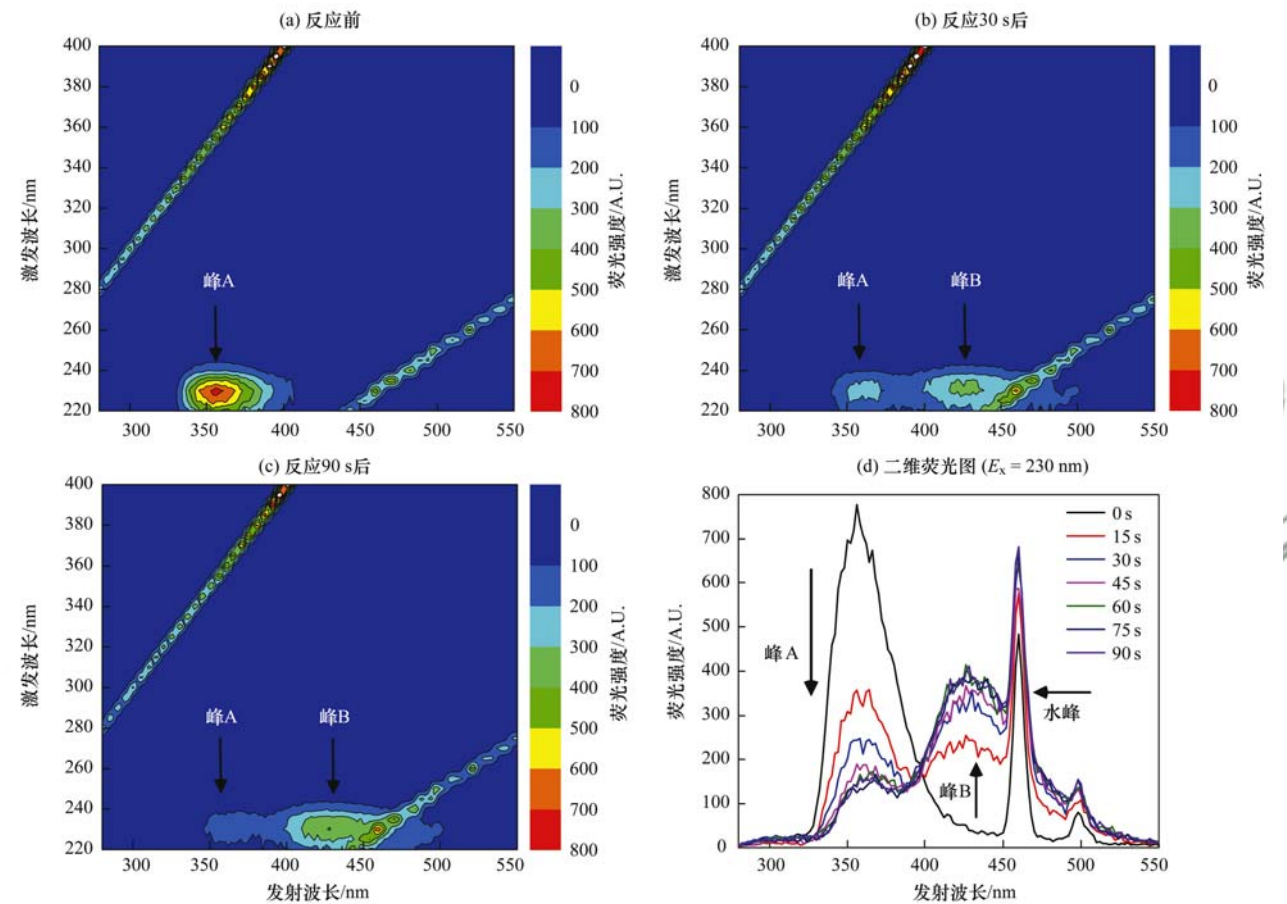


图 2 NAP 氯化过程中三维荧光光谱和二维荧光光谱的变化
Fig. 2 Changes of the 3D-EEM fluorescence and two-dimensional fluorescence spectra during NAP chlorination

2.2 NAP 初始浓度的影响

游离氯初始浓度为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=3.5$, 反应时间为 90 s, 考察 NAP 初始浓度对氯降解 NAP 去除效果的影响, 结果见图 3 和表 1。

由图 3 和表 1 可知, 5 组不同初始浓度 NAP 的降解反应均能很好地符合一级反应动力学模型, NAP 初始浓度对氯化降解 NAP 去除效果影响明显。当 NAP 初始浓度从 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 降解速率常数从 0.1381 s^{-1} 下降到 0.0054 s^{-1} 。随着 NAP 初始浓度的增加, 降解速率降低。

NAP 初始浓度的增加使得单位体积内 NAP 分

子的数量增加, 在反应过程中游离氯浓度几乎不变的前提下, 减少了 NAP 与 HClO 分子之间碰撞接触的机会, 从而影响了 NAP 的降解效果。因此, 当

表 1 不同 NAP 初始浓度下 NAP 的一级反应动力学参数
Table 1 Degradation parameters of the first order kinetics at different initial concentrations of NAP

NAP 初始浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$K_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	R^2	$t_{1/2}/\text{s}$
1	0.138 1	0.93	2.5
2	0.086 3	0.97	8.0
4	0.033 5	0.99	17.7
8	0.007 3	0.97	85.6
12	0.005 4	0.93	117.4

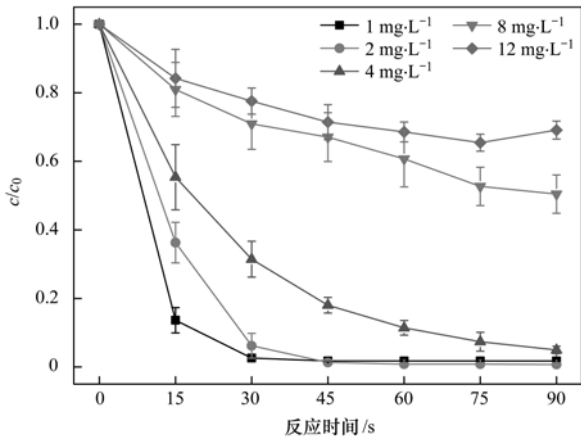


图3 NAP 初始浓度对氯降解 NAP 的影响

Fig. 3 Effects of the initial concentrations on NAP chlorination

NAP 浓度增加时, 其降解速率反而降低.

2.3 游离氯初始浓度的影响

实验通过投加不同量的 NaClO 溶液来改变游离氯初始浓度. 本研究在 NAP 初始浓度为 4 mg·L⁻¹, pH=3.5, 反应时间为 90 s 的条件下, 不同游离氯初始浓度对氯降解 NAP 去除效果的影响, 结果见图 4 和表 2. 从图 4 可以看出当游离氯初始浓度从 0.5 mg·L⁻¹ 增加到 3 mg·L⁻¹ 时, 降解速率常数从 0.002 2 s⁻¹ 上升到 0.085 7 s⁻¹. 随着游离氯初始浓度的增加, 降解速率常数明显增大.

HClO 是与 NAP 发生反应的主要活性氯成分^[19]. NaClO 在水中水解生成 HClO [式(4)], NaClO 投加量增加, 提高了游离氯初始浓度, 促使溶液中产生更多的 HClO, 从而加速降解过程.

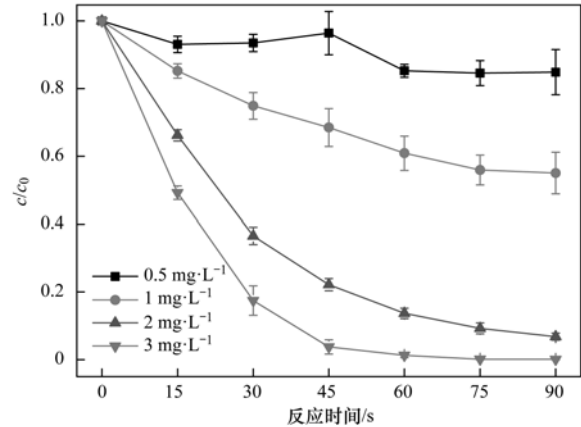


图4 游离氯初始浓度对氯降解 NAP 的影响

Fig. 4 Effects of initial free chlorine concentrations on NAP chlorination

2.4 pH 值的影响

考察了在 NAP 初始浓度为 4 mg·L⁻¹, 游离氯初始浓度为 5 mg·L⁻¹ 时, 不同 pH 值对氯降解 NAP

去除效果的影响, 结果见图 5 和表 3. 由图 5 可知, 当溶液的 pH 值从 3.5 增加至 9.0 时, 90 s 内 NAP 的去除率从 99.9% 迅速降低至 8.2%. 随着溶液 pH 值的升高, NAP 的去除率明显降低.

表2 不同游离氯初始浓度下 NAP 的一级反应动力学参数

Table 2 Degradation parameters of the first order kinetics at different initial free chlorine concentrations

游离氯初始浓度/mg·L ⁻¹	<i>K</i> _{obs} /s ⁻¹	<i>R</i> ²	<i>t</i> _{1/2} /s
0.5	0.002 2	0.94	308.5
1	0.007 6	0.99	87.0
2	0.030 9	0.99	21.3
3	0.085 7	0.98	13.2

与 NAP 发生反应的有效氯成分主要为 HClO, ClO⁻ 对 NAP 的降解能力可以忽略^[19]. 在初始 pH 为 3.5 时, 溶液中的有效氯主要以 HClO 的形式存在; 随着 pH 值的升高, 溶液中 HClO 逐渐转化成 ClO⁻, 具有强氧化能力的 HClO 的含量相应降低. 此外, NAP 是一种弱酸 (p*K*_a=4.15), pH 的升高导致溶液中的 NAP 离子 (NAP⁻) 和 ClO⁻ 的含量增加, 由于电荷斥力 NAP⁻ 和 ClO⁻ 的反应受阻^[20, 21], 使得 NAP 的去除率降低.

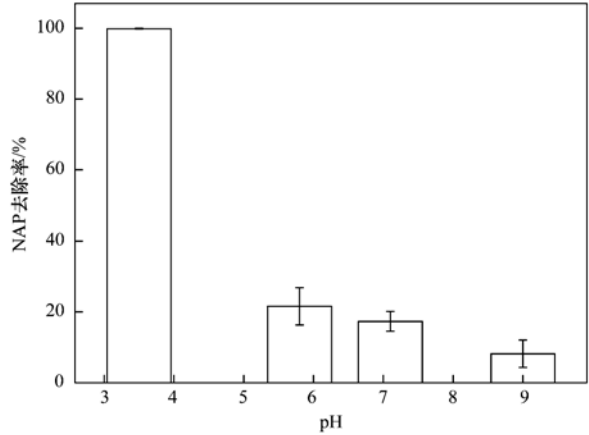


图5 pH 值对氯降解 NAP 的影响

Fig. 5 Effect of pH on NAP chlorination

表3 不同 pH 值下氯降解 NAP 的一级反应动力学模型拟合参数

Table 3 Degradation parameters of the first order kinetics at different pH

溶液 pH 值	<i>K</i> _{obs} /s ⁻¹	<i>R</i> ²	<i>t</i> _{1/2} /s
3.5	0.240 5	0.96	4.2
5.8	0.002 7	0.95	248.6
7.0	0.002 0	0.84	328.9
9.0	0.001 0	0.99	693.1

2.5 氨根离子的影响

氨根离子 (NH₄⁺) 在自然水体中广泛存在. 实验研究了在 NAP 初始浓度为 4 mg·L⁻¹、游离氯初

始浓度为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=3.5$ 时, 不同氨根离子投加量对氯降解 NAP 的影响, 结果见图 6 和表 4.

表 4 不同氨根离子投加量下氯降解 NAP 的一级反应动力学参数

Table 4 Degradation parameters of the first order kinetics at different ammonium dosages

氨根离子投加量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$K_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	R^2	$t_{1/2}/\text{s}$
0	0.030 9	0.99	21.3
8.5	0.020 4	0.95	24.1
17	0.016 5	0.89	26.1
34	0.009 1	0.85	54.3
51	0.005 4	0.89	113.1

当氨根离子投加量从 $0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增大到 $51\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 90 s 内 NAP 的去除率从 93.2% 降低至 42.2%. 随着氨根离子投加量的增加, NAP 的去除率和降解速率常数逐渐减小. 这说明溶液中的氨根离子对氯降解 NAP 有明显的抑制作用. 氯可以与氨根离子迅速反应生成 3 种无机氯胺: 一氯胺 (NH_2Cl)、二氯胺 (NHCl_2) 和三氯胺 (NCl_3). 与 HClO 相比, 无机氯胺的氧化能力微弱^[22], 使得氯化 NAP 的速率降低.

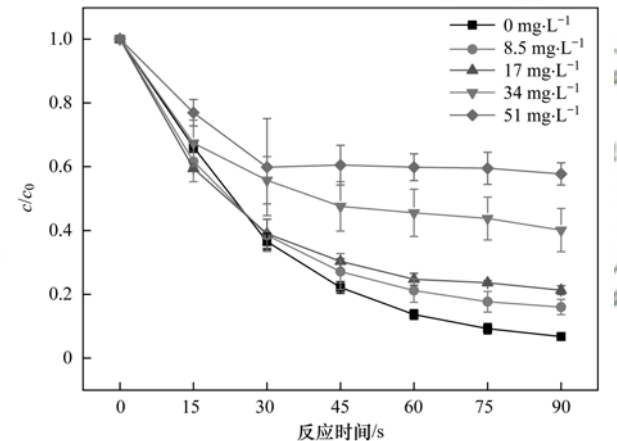


图 6 氨根离子对氯降解 NAP 的影响

Fig. 6 Effect of ammonium on NAP chlorination

2.6 中间产物及反应路径

对降解液进行固相萃取, 使用 HPLC-MS/MS 发现 NAP 和相关的 5 种中间产物, 其基本信息见表 5. NAP 以及氯代 NAP (Cl-NAP) 的色谱图和二级质谱图见图 7. 图 7(a)、7(b) 显示 NAP 出峰时间为 4.99 min, NAP 分子离子的质荷比为 229.1, 两个主要碎片离子的质荷比分别为 185.4 和 169.2.

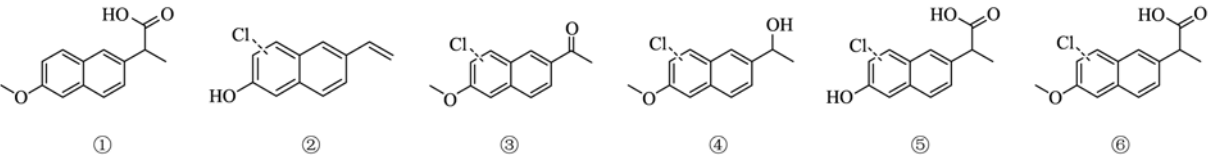
通常认为, NAP 与 HClO 发生的主要反应包含氯代反应, HClO 与萘环上的氢原子发生亲核取代, 生成氯代产物. HPLC-MS/MS 检出一种主要的产物—氯代 NAP (Cl-NAP), Cl-NAP 的保留时间为 5.67 min, 其分子离子的质荷比为 263.0. 根据一级质谱可以发现存在一个明显的同位素峰 m/z 265, 并且强度约为 m/z 263 的 1/3, 这属于典型的含一氯化合物的分子离子的分布特征. Cl-NAP 通过 Cl 取代萘环上的 H 而产生, 存在两个主要的碎片离子, 质荷比分别为 203.0 和 189.1, 碎片离子 203.0 主要通过丢失一个 $-\text{CO}_2$ 和一个 $-\text{CH}_4$ 而产生. 产物 Cl-NAP 与 Quintana 等^[23] 所鉴定出的唯一的氯消毒产物 Cl-Naproxen 具有相同的二级谱图结构, 这说明 Cl-NAP 是萘普生的一种重要氯消毒产物, 氯取代反应是氯消毒中发生的主要反应.

在自由氯的持续作用下, Cl-NAP 还会与 HClO 发生脱甲基反应, 脱去萘环甲氧基上的甲基 ($-\text{CH}_3$), 生成酚类化合物 (Pr250, 表 5), 进而脱去萘环支链上的羧基 ($-\text{CO}_2$), 经过脱氢反应脱去 2 个氢 ($-\text{H}_2$), 生成 Pr204^[24]. 具有强氧化能力的 HClO 还可以直接攻击 NAP 萘环上的脂肪支链^[24], 脱去 NAP 上的羧基, 继而进一步羟基加成, 生成酚类衍生物 (Pr236, 表 5); 随着脱氢反应的进行, 新产生的物质 Pr236 会脱去 H, 生成 Pr234 (表 5).

表 5 NAP 及其降解中间产物质谱数据

序号	有机物	化学式	相对分子质量	保留时间 /min	结构式 ¹⁾	二级质谱碎片	子母离子对	轰击电压 CV
1	NAP	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$	230	5.01	①	169.2(100), 185.4(20)	229/169	34
2	Pr204 (一氯产物)	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OCl}$	204	4.72	②	167.1(100), 140.1(15)	203/167	20
2	Pr234 (一氯产物)	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$	234	6.03	③	189.8(100), 217.9(55)	233/218	14
3	Pr236 (一氯产物)	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$	236	6.09	④	203.0(100), 166.8(35)	235/203	20
4	Pr250 (一氯产物)	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$	250	6.21	⑤	203.0(100), 166.9(20)	249/203	34
5	Pr264 (一氯产物)	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Cl}$	264	5.69	⑥	203.0(100), 189.1(80)	263/203	27

1) 通常认为, NAP 与 HClO 的取代反应主要发生在醚基所在的苯环上^[27]



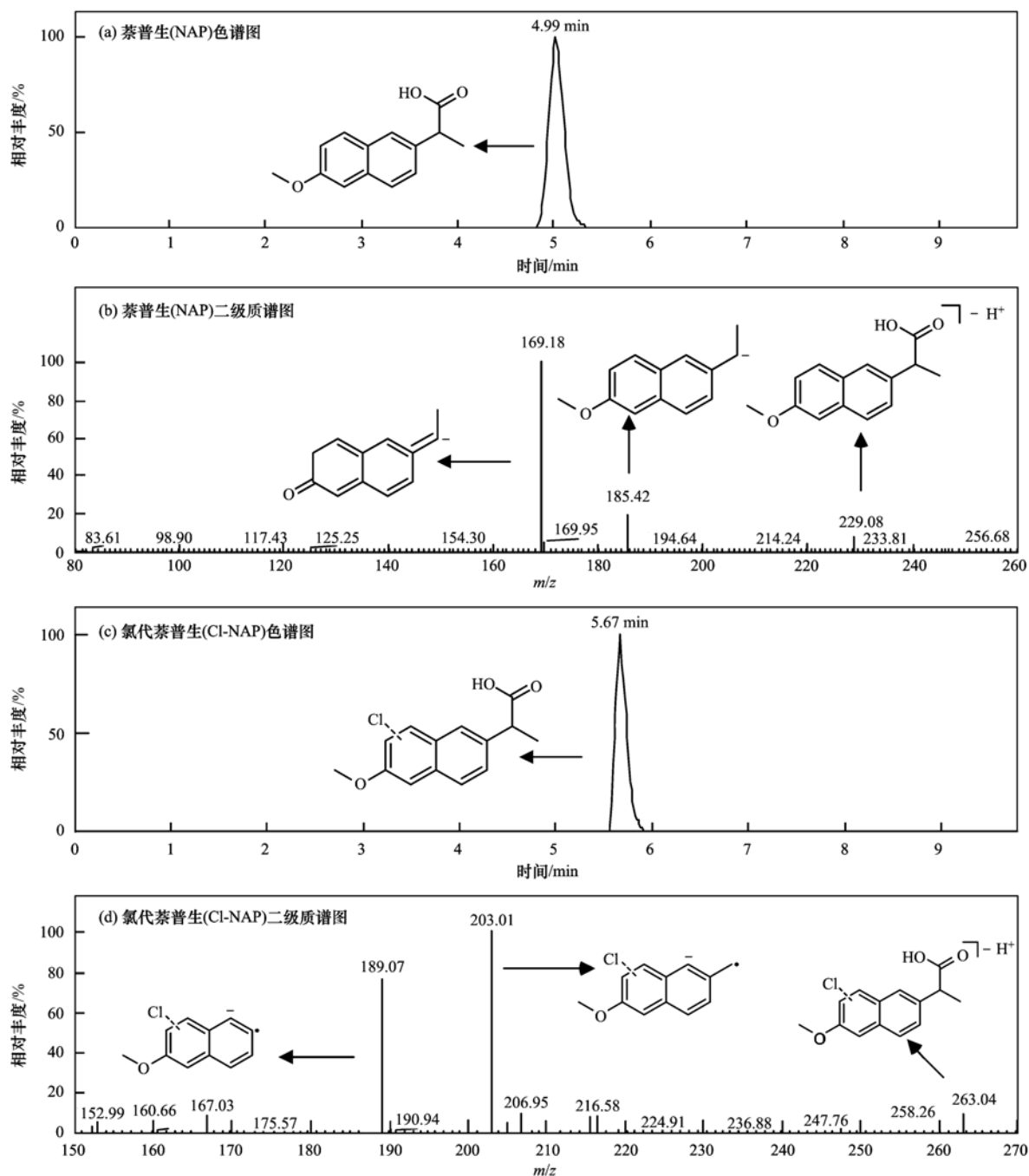


图7 NAP、氯代NAP的色谱图及二级质谱图

Fig. 7 Chromatogram and mass mass spectroscopy of NAP and Cl-NAP

由于缺少标准物质比对,氯消毒产物只能通过峰面积来进行半定量分析.在前期氯消毒产物二级质谱的基础上,进一步优化子母离子对,获得最佳轰击电压(表5),使用SRM(选择反应监测)获得峰面积.图8是氯消毒过程中,NAP及中间产物的响应强度随时间的变化规律.

从图8可知,氯消毒过程中NAP浓度迅速下降,在90 s内浓度下降99.5%,这说明在这段时间内NAP和游离氯反应生成了大量中间产物.Pr250

在90 s内浓度逐渐上升,在90 s时达到最大值,之后浓度逐渐降低;而Pr204、Pr234、Pr236、Pr264在90 s内的响应强度迅速增加,在90 s~10 min之间保持一个较为稳定的状态,这表明上述物质是相对稳定的NAP氯消毒中间产物.大部分氯消毒中间产物往往在短时间内维持稳定状态.Zhang等^[25]考察氯消毒中氧苯酮发现,氯消毒产物的含量在20 min内并未降低,Wendel等^[26]考察碘帕醇氯消毒中间产物发现,部分产物在1 h接触时间才达到最

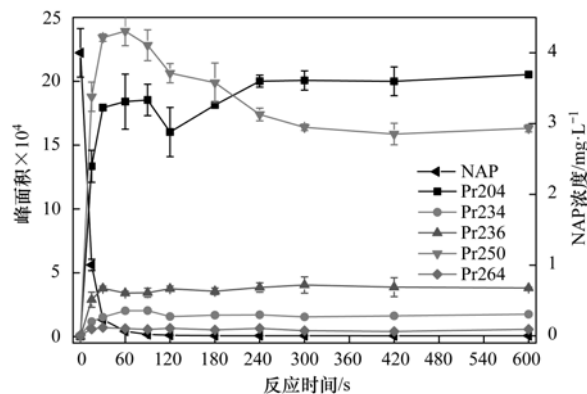


图 8 NAP 及 5 种降解中间产物在氯消毒过程中的浓度变化曲线

Fig. 8 Concentration-time profiles (in terms of peak areas) of NAP and its five intermediates

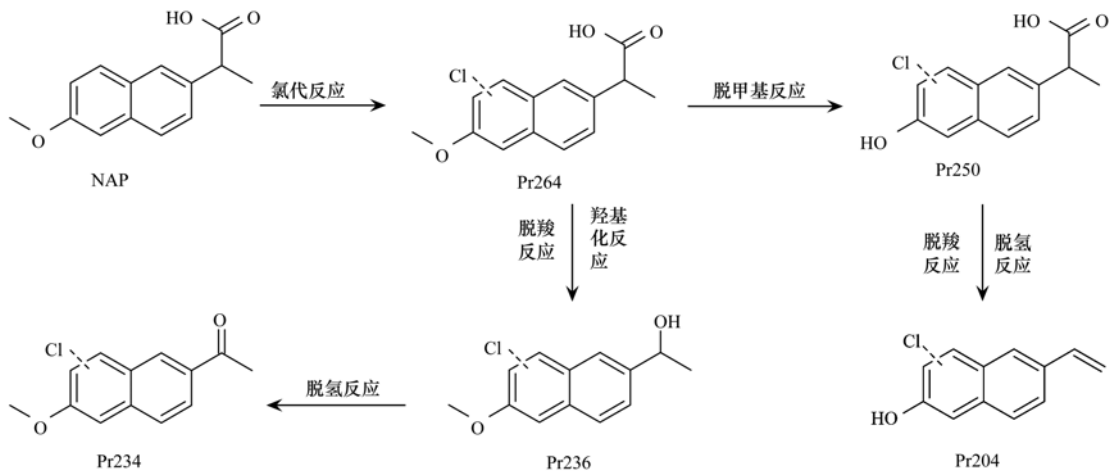


图 9 NAP 氯化反应路径

Fig. 9 Proposed reaction pathways of NAP chlorination

时 NAP 氯化降解液对发光菌的抑制率增加至 86.7%。这表明 NAP 的去除并不意味着生态风险的降低。反应后 NAP 氯化降解液的发光菌相对抑制率增加，表明氯化反应过程中产生的中间产物毒

性明显高于 NAP 母物质。

同时，利用 ECOSAR 软件对 NAP 及 4 种中间产物的鱼类、水蚤、绿藻的急性毒性 (LC_{50} 、 EC_{50}) 进行了预测。从表 6 可知，NAP 的 LC_{50} (鱼 96 h) 值为 193.337 $mg \cdot L^{-1}$ ，而 NAP 的中间产物 Pr204、Pr234、Pr236、Pr250、Pr264 的 LC_{50} (鱼 96 h) 值分别只有 0.771、7.423、4.235、54.603、58.618

2.7 生态毒性预测与评价

采用费氏弧菌的相对抑制率来评价 NAP 及 NAP 在氯化过程中的急性毒性变化。如图 10 所示，反应前 NAP 溶液对发光菌的相对抑制率为 75.75%，45 s 后 NAP 去除率达到了 88.6%，而此

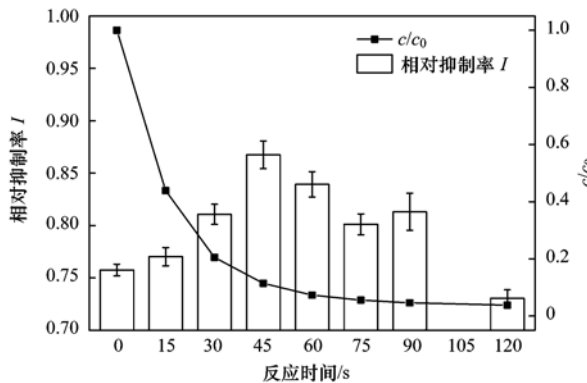


图 10 NAP 的氯化过程对发光菌的发光抑制率

Fig. 10 Bioluminescence inhibition of *Vibrio fischeri* during NAP chlorination

表 6 利用 ECOSAR 预测 NAP 及其降解中间产物的急性毒性

Table 6 Acute toxicity of NAP and its intermediates estimated by the ECOSAR software

物质	鱼 96 h $LC_{50}/mg \cdot L^{-1}$	水蚤 48 h $LC_{50}/mg \cdot L^{-1}$	绿藻 96 h $EC_{50}/mg \cdot L^{-1}$
NAP	193.337	121.188	117.693
Pr204	0.771	0.579	2.144
Pr234	7.423	4.856	4.956
Pr236	4.235	3.752	2.803
Pr250	54.603	27.884	114.285
Pr264	58.618	38.950	40.475

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. NAP 中间产物的 LC_{50} 和 EC_{50} 值要明显低于 NAP 本身, 这表明, NAP 中间产物对水生生物(鱼、水蚤、绿藻)的急性毒性显著高于 NAP 母物质. 费氏弧菌急性毒性实验也证实了这一结论. 未来需要进一步深入考察 NAP 及其氯化中间产物的生态风险, 以确保饮用水水质安全.

3 结论

(1) 氯化 NAP 的过程符合一级反应动力学. 在 NAP 浓度为 $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、游离氯初始浓度为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 3.5 的反应条件下, 降解速率常数达到 0.039 s^{-1} .

(2) NAP 在氯化过程中的降解率和降解速率常数随着游离氯初始浓度的增加而增大, 随着 NAP 初始浓度和氨根离子的增加而降低. 酸性条件明显促进 NAP 的氯化反应.

(3) 利用三重四级杆质谱仪鉴定出 5 种含氯降解中间产物. 氯化 NAP 过程中主要发生氯代反应、脱甲基反应、脱羧反应、羟基化反应和脱氢反应.

(4) 发光菌毒性分析和 ECOSAR 软件预测表明, NAP 氯化反应过程生成了毒性更高的中间产物, 对饮用水水质安全可能构成潜在的威胁.

参考文献:

- [1] Ayanda O S. Occurrence, analysis, toxicity and treatment processes of pharmaceutically active compounds and hormones in water and wastewater: a review [J]. *International Journal of Environment*, 2015, **6**(1): 56-67.
- [2] Ma R X, Wang B, Lu S Y, *et al.* Characterization of pharmaceutically active compounds in Dongting Lake, China: Occurrence, chiral profiling and environmental risk [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **557-558**: 268-275.
- [3] Saby M, Larocque M, Pinti D L, *et al.* Regional assessment of concentrations and sources of pharmaceutically active compounds, pesticides, nitrate, and *E. coli* in post-glacial aquifer environments (Canada) [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **579**: 557-568.
- [4] Taheran M, Brar S K, Verma M, *et al.* Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **547**: 60-77.
- [5] Kleywegt S, Pileggi V, Lam Y M, *et al.* The contribution of pharmaceutically active compounds from healthcare facilities to a receiving sewage treatment plant in Canada [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2016, **35**(4): 850-862.
- [6] Singh R K, Philip L, Ramanujam S. Rapid degradation, mineralization and detoxification of pharmaceutically active compounds in aqueous solution during pulsed corona discharge treatment [J]. *Water Research*, 2017, **121**: 20-36.
- [7] Chu W H, Li D M, Gao N Y, *et al.* Comparison of free amino acids and short oligopeptides for the formation of trihalomethanes and haloacetonitriles during chlorination: effect of peptide bond and pre-oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **281**: 623-631.
- [8] Chu W H, Krasner S W, Gao N Y, *et al.* Contribution of the antibiotic chloramphenicol and its analogues as precursors of dichloroacetamide and other disinfection byproducts in drinking water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(1): 388-396.
- [9] Najjar N H E, Deborde M, Journel R, *et al.* Aqueous chlorination of levofloxacin: kinetic and mechanistic study, transformation product identification and toxicity [J]. *Water Research*, 2013, **47**(1): 121-129.
- [10] Bedner M, Maccreehan W A. Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1, 4-benzoquinone and *N*-Acetyl-*p*-benzoquinone imine [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(2): 516-522.
- [11] Soufan M, Deborde M, Delmont A, *et al.* Aqueous chlorination of carbamazepine: kinetic study and transformation product identification [J]. *Water Research*, 2013, **47**(14): 5076-5087.
- [12] Nishi I, Kawakami T, Onodera S. Monitoring the concentrations of nonsteroidal anti-inflammatory drugs and cyclooxygenase-inhibiting activities in the surface waters of the Tone Canal and Edo River Basin [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A: Toxic/hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2015, **50**(11): 1108-1115.
- [13] 张芹, 张圣虎, 汪贞, 等. 骆马湖表层水体中 32 种 PPCPs 类物质的污染水平、分布特征及风险评估 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(1): 162-169.
Zhang Q, Zhang S H, Wang Z, *et al.* Pollution level, distribution characteristics and risk assessment of 32 PPCPs in surface water of Luomahu Lake [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(1): 162-169.
- [14] 马杜娟, 刘国光, 吕文英, 等. 水中萘普生的紫外光降解机制及其产物毒性研究 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(5): 1782-1789.
Ma D J, Liu G G, Lv W Y, *et al.* Photodegradation of naproxen in aqueous systems by UV irradiation: mechanism and toxicity of photolysis products [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(5): 1782-1789.
- [15] Sapozhnikova Y, Hedgespeth M, Wirth E, *et al.* Analysis of selected natural and synthetic hormones by LC-MS-MS using the US EPA method 1694 [J]. *Analytical Methods*, 2011, **3**(5): 1079-1086.
- [16] EPA. Method 1694: pharmaceuticals and personal care products in water, soil, sediment, and biosolids by HPLC/MS/MS [R]. EPA-821-R-08-002. 2007.
- [17] Card M L, Gomez-Alvarez V, Lee W H, *et al.* History of EPI SuiteTM and future perspectives on chemical property estimation in US Toxic Substances Control Act new chemical risk assessments [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2017, **19**(3): 203-212.
- [18] 程艳, 陈会明, 于文莲, 等. QSAR 技术对高关注化学物质生态环境毒理风险预测 [J]. *环境科学研究*, 2009, **22**(7): 817-822.
Cheng Y, Chen H M, Yu W L, *et al.* Eco-environmental toxicity risk prediction for substances of very high concern with QSAR

- approach[J]. Research of Environmental Sciences, 2009, **22**(7): 817-822.
- [19] Cai M Q, Zhang L Q, Feng L. Influencing factors and degradation behavior of propyphenazone and aminopyrine by free chlorine oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **244**: 188-194.
- [20] Cao F, Zhang M T, Yuan S J, *et al.* Transformation of acetaminophen during water chlorination treatment: kinetics and transformation products identification[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(12): 12303-12311.
- [21] Li B, Zhang T. pH significantly affects removal of trace antibiotics in chlorination of municipal wastewater[J]. Water Research, 2012, **46**(11): 3703-3713.
- [22] Tian F, Liu W J, Guo G, *et al.* Kinetics and mechanism of dimethoate chlorination during drinking water treatment[J]. Chemosphere, 2014, **103**: 181-187.
- [23] Quintana J B, Rodil R, López-Mahía P, *et al.* Investigating the chlorination of acidic pharmaceuticals and by-product formation aided by an experimental design methodology[J]. Water Research, 2010, **44**(1): 243-255.
- [24] 纪夏玲. 次氯酸钠氧化降解水体中萘普生的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2015.
- Ji X L. The Study of chlorination behavior of naproxen in aqueous environment[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2015.
- [25] Zhang S J, Wang X M, Yang H W, *et al.* Chlorination of oxybenzone: kinetics, transformation, disinfection byproducts formation, and genotoxicity changes[J]. Chemosphere, 2016, **154**: 521-527.
- [26] Wendel F M, Eversloh C L, Machek E J, *et al.* Transformation of iopamidol during chlorination[J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(21): 12689-12697.
- [27] 刘奇, 魏东斌, 陈振斌, 等. 医药品和个人护理用品(PPCPs)类污染物氯化转化行为研究进展[J]. 环境化学, 2012, **31**(3): 278-286.
- Li Q, Wei D B, Chen Z B, *et al.* A review on transformation behaviors of PPCPs in chlorination process[J]. Environmental Chemistry, 2012, **31**(3): 278-286.



CONTENTS

Air Pollutant Emission Inventory from Iron and Steel Industry in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and Its Impact on PM _{2.5}	DUAN Wen-jiao, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (1445)
Simulation of the Spatio-temporally Resolved PM _{2.5} Aerosol Mass Concentration over the Inland Plain of the Beijing-Tianjin-Hebei Region	HAO Jing, SUN Cheng, GUO Xing-yu, <i>et al.</i> (1455)
Effect of Relative Humidity on Particulate Matter Concentration and Visibility During Winter in Chengdu	LIU Fan, TAN Qin-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (1466)
Vertical Distributional Characteristics of Inorganic Ions of PM _{2.5} at Mt. Huashan, Inland China	CAO Cong, WANG Ge-hui, WU Can, <i>et al.</i> (1473)
Analysis of the Composition of Atmospheric Fine Particles (PM _{2.5}) Produced by Burning Fireworks	XIE Rui-jia, HOU Hong-xia, CHEN Yong-shan (1484)
Chemical Composition Characteristics of PM _{2.5} Emitted by Medium and Small Capacity Coal-fired Boilers in the Yangtze River Delta Region	XU Jian, HUANG Cheng, LI Li, <i>et al.</i> (1493)
Emission Factors of Heavy Metals in Size-resolved Particles Emitted from Residential Coal Combustion	YAN Qin, KONG Shao-fei, LIU Hai-biao, <i>et al.</i> (1502)
Distribution of Oxalate in Atmospheric Aerosols and the Related Influencing Factors in Qingdao, During Winter and Spring	ZHANG Shuai, SHI Jin-hui, YAO Xiao-hong, <i>et al.</i> (1512)
Concentrations and Solubility of Trace Elements in Atmospheric Precipitation in Qingdao	LI Qian, SHI Jin-hui, LI Peng-zhi, <i>et al.</i> (1520)
Occurrence and Gas-particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Air of Liaodong Bay	ZHANG Yu-feng, SONG Yong-gang, TIAN Jin, <i>et al.</i> (1527)
Analysis of Sources, Pollution Characteristics, and Human Exposure to Atmospheric New Halogenated Flame Retardants in Selected Areas	LI Qi-lu, YANG Kong, LI Jun, <i>et al.</i> (1537)
Contamination Characterization and Human Exposure Levels to Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor and Outdoor Air in Industrial Park of Suzhou City	WANG Jun-xia, GU Hai-dong, ZHANG Zhan-en, <i>et al.</i> (1544)
Effect of Air Pollution on the Cold Disease in Shanghai	YANG Si-xu, MA Yu-xia, ZHOU Jian-ding, <i>et al.</i> (1552)
Fluorescent Dissolved Organic Matter and Its Correlation with Water Quality in a Urban River: A Case Study of the Lujiang River in Beilun, Ningbo	CAO Chang-li, LIANG Meng-qi, HE Gui-ying, <i>et al.</i> (1560)
Relationship Between Landscape Pattern and Water Quality in the Ebinur Lake Region	CAO Can, ZHANG Fei, Ayinge'er-Yalikun, <i>et al.</i> (1568)
CH ₄ Fluxes During the Algal Bloom in the Pengxi River	QIN Yu, ZHANG Yu-yang, LI Zhe, <i>et al.</i> (1578)
Dynamic Variations and Sources of Nitrate During Dry Season in the Lijiang River	MIAO Ying, ZHANG Cheng, XIAO Qiong, <i>et al.</i> (1589)
Heavy Metal Pollution of the Drinking Water Sources in the Lujiang River Basin, and Related Health Risk Assessments	ZHANG Qing-hua, WEI Yong-zhu, CAO Jian-hua, <i>et al.</i> (1598)
Characteristics of Phosphorus Fractions and Phosphate Diffusion Fluxes of Sediments in Cascade Reservoirs of the Huangbai River	LIU Jia, LEI Dan, LI Qiong, <i>et al.</i> (1608)
Occurrence and Ecological Risk Assessment of Typical Persistent Organic Pollutants in Baiyangdian Lake	GAO Qiu-sheng, JIAO Li-xin, YANG Liu, <i>et al.</i> (1616)
Simulating the Fate of Typical Organochlorine Pesticides in the Multimedia Environment of the Pearl River Delta	GAO Zi-wen, XU Yue, YI Ru-han (1628)
Mechanisms and Efficiencies of Removal of PPCPs by Pilot River Water Bypass Treatment Process	LI Li, ZHU Bing, BAI Yao, <i>et al.</i> (1637)
Chlorination of Naproxen: Removal, Transformation and Risk Assessment	FAN Xin-xin, DU Er-deng, LI Jia-qi, <i>et al.</i> (1645)
Removing Typical Odorants in Drinking Water by Vacuum Ultraviolet Combined with Chlorine	SUN Xin, ZHANG Yi, SHI Lu-xiao, <i>et al.</i> (1654)
Degradation of Triclosan by Heat Activated Persulfate Oxidation	JIANG Meng-di, ZHANG Qing-yue, JI Yue-fei, <i>et al.</i> (1661)
Adsorption of Tetracycline on Simulated Suspended Particles in Water	XU Long-feng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, <i>et al.</i> (1668)
Characteristics and Performance of Embedded ANAMMOX Bacteria in Treating Saline Wastewater	SHAN Xiao-jing, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (1677)
Enhanced Nitrogen Removal of ANAMMOX Treating Saline Wastewater With Betaine Addition	YU De-shuang, WU Guo-dong, LI Jin, <i>et al.</i> (1688)
Pilot-scale Experiment on Enrichment of Nitrifying Activated Sludge and Its Application in Enhancing a Wastewater Biological Treatment System Against Ammonia Shocking Loads	SHENG Xiao-lin, CUI Can-can, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (1697)
Effect of Step Feed on Denitrifying Phosphorus and Nitrate Removal in a Modification of the Two Sludge A ² /O-BAF System	NAN Yan-bin, PENG Yong-zhen, ZENG Li-yun, <i>et al.</i> (1704)
Achieving Partial Nitrification in a Continuous-flow Aerobic Granular Sludge Reactor at Different Temperatures Through Ratio Control	LIANG Dong-bo, BIAN Wei, KAN Rui-zhe, <i>et al.</i> (1713)
Mechanism of Action of Activated Sludge Properties in Nitrogen Removal by Endogenous Denitrification Through an Intelligent Aeration-controlled A/O Process	XU Min-yang, HU Zhan-bo, ZHANG Sui-sheng, <i>et al.</i> (1720)
Effect of Temperature on the Performance and Microbial Community Structure in an Integrated Anaerobic Fluidized-bed Membrane Bioreactor Treating Benzothiazole Wastewater	LI Yue, HU Qi, GAO Da-wen (1731)
Removal of Antibiotics During In-situ Sludge Ozone-reduction Process	WANG Lu, BEN Wei-wei, LI Yan-gang, <i>et al.</i> (1739)
Effect of Zero Valent Iron on the Horizontal Gene Transfer of Tetracycline Resistance Genes During Anaerobic Sludge Digestion Process	YANG Fan, XU Wen-li, QIAN Ya-jie, <i>et al.</i> (1748)
Effects of Environmental Factors on the Synergy of Functional Bacteria in Completely Autotrophic Granular Sludge	CHEN Xi, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (1756)
Microbiological Characteristics of a Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process	ZHANG Qian, JI Fang-ying, XU Xuan (1763)
Aerobic Denitrification and Microbial Community Shift in SBR Bioaugmented with Strains YH01 and YH02	CHEN Hai-sheng, CAO Gang, ZHANG Di, <i>et al.</i> (1773)
Performance, Sludge Characteristics, and the Microbial Community Dynamics of Bulking Sludge Under Different Nitrogen and Phosphorus Imbalances	HE Xue-meng, DING Li-li, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (1782)
Degradation Characteristics and Metabolic Pathway of a Pyrene-Degrading <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Strain	LI Xiang, ZHANG Xue-ying, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (1794)
Driving Factors of the Dynamics of Microbial Community in a Dam of Copper Mine Tailings	LI Cui, JING Ju-hui, LIU Jin-xian, <i>et al.</i> (1804)
Effects of Reclamation on Soil Nutrients and Microbial Activities in the Huixian Karst Wetland in Guilin	HUANG Ke-chao, SHEN Yu-yi, XU Guang-ping, <i>et al.</i> (1813)
Effects of the Farmland-to-Forest/Grassland Conversion Program on the Soil Bacterial Community in the Loess Hilly Region	CHEN Meng-li, ZENG Quan-chao, HUANG Yi-mei, <i>et al.</i> (1824)
Insight into the Mechanism of Feammox in the Surface Soils of a Riparian Zone	DING Bang-jing, LI Zheng-kui, ZHU Hong-jie, <i>et al.</i> (1833)
Soil Degradation-Associated Microbial Community Structure Changes in an Alpine Meadow Under Tibetan Pig Herding	ZHAN Peng-fei, XIAO De-rong, YAN Peng-fei, <i>et al.</i> (1840)
Characteristics of Iron Plaque and Its Heavy Metal Enrichment in Typical Mangrove Plants in Shenzhen Bay, China	SHEN Xiao-xue, LI Rui-li, CHAI Min-wei, <i>et al.</i> (1851)
Spatial Distribution of DDTs and PCBs in Wild Fish from Hong Kong Coastal Areas and Potential Human Health Risk Assessment	SU Yang, BAO Lian-jun, ZENG Eddy Y (1861)
Pollution Characteristics of PAHs in Soil from a Remote Mountain Wetland-Dajiu Lake, Shengnongjia	HU Tian-peng, XING Xin-li, KE Yan-ping, <i>et al.</i> (1872)
Migration and Transformation of Mercury in Unsubmerged Soil and Sediment at One Typical Forest Reservoir in Southwest China	SUN Tao, MA Ming, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (1880)
Accumulation of Cd and Its Risks in the Soils of the Xijiang River Drainage Basin in Guangxi	SONG Bo, YANG Zi-jie, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (1888)
Effects of Long-term Fertilization Regimes on As Accumulation in Upland Red Earth and the Crops Growing on It	ZHANG Rong, YU Guang-hui, LI Ya-qing (1901)
Effects of a Tribasic Amendment on Cadmium and Arsenic Accumulation and Translocation in Rice in a Field Experiment	GU Jiao-feng, ZHOU Hang, JIA Run-yu, <i>et al.</i> (1910)
Quantitative Relationship Between Paddy Soil Properties and Cadmium Content in Rice Grains	WANG Meng-meng, HE Meng-yuan, SU De-chun (1918)
Effect of Ca-bentonite on Cu and Zn Forms in Compost and Soil, and Their Absorption by Chinese Cabbage	ZHAO Jun-chao, WANG Quan, REN Xiu-na, <i>et al.</i> (1926)
Effects of Short-term Exogenous Nitrogen and Carbon Input on Soil Respiration Under Changing Precipitation Pattern	HE Yun-long, QI Yu-chun, PENG Qin, <i>et al.</i> (1934)
Effects of Simulated Precipitation Reduction on Soil Respiration in a Soybean-Winter Wheat Rotation Cropland	WANG Zhao-hui, CHEN Shu-tao, SUN Lu, <i>et al.</i> (1943)
Seasonal Variation in Nitric Oxide Emission from an Agricultural Headwater Ditch in the Hilly Purple Soil Area and the Factors Influencing Emission	TIAN Lin-lin, REN Guang-qian, ZHU Bo (1952)
Effects of Seasonal Asymmetric Warming on Soil CO ₂ Release in Karst Region	TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, <i>et al.</i> (1962)